

Flame retarding polyolefin resin blend composition

Patent Number: ☐ [US4234469](#)
Publication date: 1980-11-18
Inventor(s): OHTA YUZO;; SUGI NORIO;; ISOGAI OSAMU;; HIRAI TAKAHIRO;; KAJI HIDEHIKO
Applicant(s): IDEMITSU KOSAN CO
Requested Patent: ☐ [FR2359874](#)
Application Number: US19790005184 19790122
Priority Number(s): JP19760089682 19760729
IPC Classification: C08L23/06; C08L23/12
EC Classification: [C08K3/00P5](#), [C08K5/00P8](#), [C08L23/12](#)
Equivalents: [CA1083284](#), ☐ [DE2658814](#), ☐ [GB1513657](#), ☐ [IT1086604](#), JP1043427C, ☐ [JP53016063](#), JP55030739B

Abstract

Flame retarded resin compositions are formed of specified quantities of polypropylene, polyethylene, inorganic filler and flame retarder such as an organic halide.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

⑫

N° 77 02733

⑤④ Composition résineuse à base de polypropylène et de polyéthylène, à combustion retardée.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 L 23/10; C 09 K 3/28//H 01 B 3/30.

②② Date de dépôt 1er février 1977, à 15 h 11 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 29 juillet 1976, n. 89.682/1976
au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 8 du 24-2-1978.

⑦① Déposant : Société dite : IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED, résidant au Japon.

⑦② Invention de :

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne une composition résineuse retardant la combustion et en particulier une composition résineuse ayant une excellente aptitude à retarder la combustion, constituée d'un mélange de polypropylène, de polyéthylène, d'une charge minérale et d'un agent retardateur de la combustion tel qu'un halogénure organique, etc..., selon des proportions particulières.

On sait en général que l'on confère à une résine thermoplastique la propriété d'inflammabilité retardée, par addition à ladite résine d'un agent retardant la combustion et/ou d'un adjuvant de retardement de la combustion tel qu'un halogénure organique, un composé organique du phosphore, un oxyde d'antimoine, etc.. Cependant, si l'on examine une résine thermoplastique individuelle, on voit que le degré^{de} combustion retardée obtenu est différent pour chaque résine en raison de la différence de ses propriétés, et le retard de la combustion n'est pas obligatoirement obtenu à un degré convenant à l'application de chaque résine. Il est très difficile de conférer une propriété d'inflammabilité retardée à divers types de résines, en particulier les polyoléfines, tout en conservant leurs propriétés avantageuses.

On sait déjà qu'il est possible dans une certaine mesure de conférer à une polyoléfine une propriété de combustion retardée par addition d'un agent ou d'un adjuvant retardant la combustion. On sait également en général que le talc empêche efficacement la formation de gouttelettes en fusion pendant la combustion, ce qui peut être une source d'incendie secondaire (voir brevet japonais 32 288/1972 et 6 105/1972, brevet japonais mis à l'Inspection Publique 345/1974, etc..). D'autre part, les industries associées aux appareils et accessoires électriques nécessitent de minces pièces moulées en polyoléfine en raison de ses bonnes propriétés électriques. De plus, la résistance à la combustion est réduite et la formation de gouttelettes en fusion pendant la combustion a lieu plus aisément lorsque les pièces moulées sont plus minces. Cependant, les techniques ci-dessus ne peuvent fournir la propriété de combustion retardée sans formation de gouttelettes en fusion dans le cas de pièces moulées minces en polyoléfine. Récemment, on a décrit un procédé de fabrication d'un dispositif pour conférer aux matières plastiques, en particulier une polyoléfine, une meilleure propriété de combustion retardée, ce procédé consistant à y diffuser un agent retardant la combustion

(brevets japonais mis à l'Inspection Publique 14 946/1976 et 39 739/1976). Cependant, ce procédé provoque, au moment de la fabrication, une hystérésis thermique à température très élevée (supérieure à 290° C), ce qui altère les propriétés des matières plastiques. Ce
5 procédé est donc incommode pour une application pratique.

La Demanderesse a concentré ses recherches sur le développement d'une composition douée d'une bonne propriété de combustion retardée, qui ne forme pas de gouttelettes en fusion, pour des pièces moulées minces en polyoléfine, et qui conserve ses bonnes propriétés, afin
10 d'éliminer les inconvénients des techniques classiques mentionnées ci-dessus. A la suite de ces recherches, elle a constaté le fait surprenant qu'en combinant du polypropylène avec du polyéthylène dans un rapport particulier, non seulement les propriétés physiques étaient conservées, mais qu'on améliorait également la propriété de retard à
15 la combustion, ce qui a fait l'objet de la présente invention.

La présente invention fournit une composition résineuse à combustion retardée, consistant essentiellement en 30 à 80 % en poids de polypropylène, 5 à 25 % en poids de polyéthylène, 10 à 50 % en poids d'au moins une charge minérale choisie parmi le talc, la kaoli-
20 nite, la séricite, la silice, et la terre de diatomées en poudre et un agent retardant la combustion, la proportion de chaque constituant étant donnée par rapport à la quantité totale de polypropylène, de polyéthylène et de charge minérale.

Le polypropylène constitue l'élément de base de la composition
25 de la présente invention et détermine les propriétés physiques fondamentales de la composition. On peut utiliser comme polypropylène un copolymère de propylène et d'une certaine quantité d'une autre oléfine ainsi qu'un polymère de propylène, mais on préfère en particulier un polypropylène ayant un indice de fusion de 0,5 à 15,0 g par
30 10 minutes (température de 230° C, charge de 2,16 kg). Le polypropylène doit être mélangé à raison de 30 à 80 % en poids de la quantité totale de polypropylène, de polyéthylène et de charge minérale.

En outre, le polyéthylène utilisé dans la présente invention améliore la résistance au choc de la composition et améliore en même
35 temps la résistance à la combustion et le maintien de la forme pendant la combustion. Il empêche efficacement la formation de gouttelettes en fusion. Par conséquent, la quantité d'agent retardant la combustion et d'adjuvant retardant la combustion peut être réduite

par l'addition de polyéthylène à la composition. On peut utiliser comme polyéthylène tout polyéthylène de densité basse, moyenne ou haute, mais on préfère en particulier du polyéthylène ayant un indice de fusion de 0,01 à 2,0 g par 10 minutes (température de 190° C, charge de 2,16 kg). Le polyéthylène doit être mélangé à raison de 5 à 25 % en poids de la quantité totale de polypropylène, de polyéthylène et de charge minérale. En utilisant moins de 5 % en poids, on ne peut empêcher la formation de gouttelettes en fusion des pièces moulées obtenues. D'autre part, on doit éviter une proportion supérieure à 25 % en poids, car on ne peut alors éviter totalement la formation de gouttelettes en fusion pour les pièces moulées obtenues et, en raison du fait que la diminution de l'aptitude au moulage, l'altération de l'aspect des pièces moulées, l'abaissement de la température de déformation par la chaleur et la diminution de la rigidité sont importants.

Comme charge minérale à utiliser dans la présente invention, on utilise du talc, de la kaolinite, de la séricite, de la silice et de la terre de diatomées en poudre, seuls ou en association. La granulométrie moyenne de cette charge doit de préférence être très fine, une valeur inférieure à 3 microns étant préférée. Dans la présente invention, la charge minérale sert à améliorer la résistance à la combustion et la rigidité des pièces moulées produites, à élever la température de déformation par la chaleur, à améliorer l'aptitude au maintien de la forme pendant la combustion, et à empêcher efficacement la formation de gouttelettes en fusion. Ainsi, la charge minérale exerce une action analogue à celle de l'agent retardant la combustion ou de l'adjuvant retardant la combustion. Ainsi donc, la proportion d'agent retardant la combustion et d'adjuvant retardant la combustion peut être réduite si l'on ajoute une telle charge. La proportion de charge minérale doit être de 10 à 50 % en poids de la quantité totale de polypropylène, de polyéthylène et de charge minérale. L'aptitude au maintien de la forme pendant la combustion est négligeable lorsque la proportion est inférieure à 10 % en poids. Par contre, une proportion supérieure à 50 % en poids donne lieu à des phénomènes défavorables tels qu'une augmentation de densité de la pièce moulée produite et une diminution de la résistance au choc et de l'aptitude au moulage.

De plus, la composition de la présente invention doit renfermer un agent retardant la combustion afin de mieux résister à la combustion. Bien qu'il n'y ait pas de limitation particulière quant au type d'agent retardant la combustion que l'on peut utiliser, on préfère un halogénure organique ayant une excellente résistance à la chaleur, par exemple l'éther décabromodiphénylique, le dodécachlorododécahydrodiméthanobenzocyclo-octène, etc.. Les paraffines chlorées réduisent la rigidité, la température de déformation par la chaleur et la résistance au choc, et par conséquent favorisent la formation de gouttelettes en fusion pendant la combustion. Elles provoquent également des phénomènes indésirables tels qu'une diminution de la stabilité à la chaleur. Au cas où l'on utiliserait du tétrabromobutane ou de l'hexabromobenzène, la gamme de température d'utilisation est limitée du fait de leur grande volatilité, et cela peut être incommode au cours du procédé de fabrication ou du point de vue de leur application, bien qu'on obtienne la propriété de combustion retardée. L'agent retardant la combustion peut être ajouté en proportion correspondant au degré désiré de combustion retardée sans qu'il existe de limitation particulière, mais on préfère habituellement une gamme de 5 à 35 % du poids du mélange de polypropylène, de polyéthylène et de charge minérale. Une proportion inférieure à 5 % en poids ne peut fournir une combustion suffisamment retardée, tandis qu'une proportion supérieure à 35 % en poids réduit fortement la résistance au choc, et on doit également ajouter l'agent retardant la combustion en une grande quantité, ce qui est un inconvénient du point de vue économique.

Dans la présente invention, on peut utiliser à volonté, comme adjuvant retardant la combustion, un composé d'antimoine tel que le trioxyde d'antimoine, le trichlorure d'antimoine, le trisulfure d'antimoine, etc., ou un composé du bore tel que le borate de zinc, le borax, etc.. La quantité d'adjuvant retardant la combustion est fonction du degré de combustion retardée que l'on désire obtenir, mais on préfère généralement qu'elle corresponde au quart ou à la moitié de celle de l'agent retardant la combustion. L'action de l'adjuvant retardant la combustion complète celle de l'agent retardant la combustion. En particulier dans le domaine des industries associées aux appareils et accessoires électriques dans lesquelles les produits utilisés sous forme de pièces moulées minces nécessitent un degré

élevé de combustion retardée et des matériaux ayant une grande résistance mécanique, l'utilisation d'un tel adjuvant retardant la combustion est intéressante. En ajoutant un adjuvant retardant la combustion, on peut réduire la quantité de l'agent retardant la combustion.

Il est préférable d'ajouter encore à la composition selon la présente invention un agent de coloration, par exemple un colorant, un pigment, etc., un agent de nucléation, un lubrifiant, un plastifiant, un stabilisant de la résistance à la chaleur, un agent d'absorption des ultra-violets, un agent de démoulage, un agent de réticulation, un agent moussant, etc., selon l'application désirée.

Le procédé de moulage de la composition de la présente invention n'est pas particulier. En général, on place chacun des ingrédients ci-dessus dans un mélangeur Banbury, un malaxeur, ou autre type de mélangeur, dans un rapport particulier, on les fait fondre et les mélange sous chauffage. On met le mélange sous forme d'une feuille à l'aide d'un mélangeur à rouleaux, puis on le transforme en pastilles à l'aide d'un appareil de pastillage après refroidissement et solidification. Selon un autre procédé, chaque ingrédient est mélangé en continu dans une extrudeuse classique ou d'une extrudeuse biaxiale, et est extrudé sous forme d'un boudin. Les pastilles sont obtenues en découpant le boudin après refroidissement et solidification. Il est préférable de mouler lesdites pastilles après ce processus pour fabriquer les pièces moulées.

Ainsi, les pièces moulées obtenues sont douées d'un haut degré de combustion retardée et conservent parfaitement leur forme pendant la combustion, ce qui provoque une formation minime de gouttelettes en fusion. Ces pièces moulées résistent suffisamment à la combustion même lorsqu'on ajoute l'agent retardant la combustion en une petite quantité grâce à l'addition de polyéthylène et de charge minérale.

La composition de la présente invention douée de cette aptitude peut être utilisée efficacement comme matériau isolant, comme matériau de protection des composants électriques et électroniques, comme matériau pour pièces de voitures, etc..

On donne ci-après un exemple et un exemple comparatif illustrant l'invention sans la limiter.

Exemple et Exemple Comparatif

On place dans un mélangeur Banbury chauffé à 150° C (température de la cuve) des quantités prédéterminées de polypropylène, de polyéthylène, de charge minérale, d'agent retardant la combustion 5 et de trioxyde d'antimoine, et on mélange. Ensuite, on met la composition mélangée sous la forme d'une feuille à l'aide d'un malaxeur à rouleaux et on transforme ensuite en pastilles à l'aide d'un appareil à pastiller, après refroidissement et solidification.

Les pastilles ainsi obtenues sont soumises à un moulage par injection 10 à une température du cylindre la plus élevée de 210° C et à une température du moule de 50° C, pour obtenir une pièce A destinée à l'essai de combustion, de 127 mm x 12,7 mm x 1,5 mm et une pièce B de 127 mm x 12,7 mm x 0,79 mm. On essaye ensuite la propriété de combustion retardée de chaque pièce. On conduit cet essai selon la 15 norme "UL subject 94" (Underwriters Laboratory Incorporation)

"Combustion test on plastic materials for the parts of machinery and appliances" pour vérifier la classification de la qualité de la combustion et la présence ou l'absence de gouttelettes en fusion et 20 l'inflammation de coton sous-jacent due à la formation de gouttelettes en fusion. Les résultats sont donnés aux Tableaux 1 et 2.

TABEAU 1

N°	Quantité de constituant (parties en poids)				
	Polypropylène #1	Polyéthylène #2	Charge minérale #3	Agent retardant la combustion #4	Trioxyde d'antimoine
Exemple Comparatif 1	70	0	30	30	10
Exemple 1	60	10	"	"	"
Exemple 2	50	20	"	"	"
Exemple Comparatif 2	40	30	"	"	"
" 3	20	50	"	"	"
" 4	0	70	"	"	"
" 5	80	0	20	40	13
Exemple 3	70	10	"	"	"
" 4	60	20	"	"	"
Exemple Comparatif 6	40	40	"	"	"
" 7	0	80	"	"	"
" 8	60	0	40	12	4
Exemple 5	50	10 ^{#5}	"	"	"
" 6	40	20 ^{#5}	"	"	"
Exemple Comparatif 9	20	40 ^{#5}	"	"	"
" 10	0	60 ^{#5}	"	"	"
Exemple 7	60	5/5 ^{#6}	30	27	9
" 8	55	7,5/7,5 ^{#6}	"	"	"
" 9	60	10	"	20/10 ^{#7}	10
" 10	60	10	"	10/20 ^{#7}	"

Pièce A		Pièce B		Inflammation
Classification de la qualité de la combustion	Formation de gouttelettes en fusion	Classification de la qualité de la combustion	Formation de gouttelettes en fusion	du coton sous-jacent
-	-	V 0	oui	non
-	-	"	non	"
-	-	"	"	"
-	-	V 2	oui	oui
-	-	"	"	"
-	-	"	"	"
-	-	"	"	"
-	-	V 0	non	non
-	-	"	"	"
-	-	V 2	oui	oui
-	-	"	"	"
V 0	oui	-	-	non
"	non	-	-	"
"	"	-	-	"
V 2	oui	-	-	oui
"	"	-	-	"
-	-	V 0	non	non
-	-	"	"	"
-	-	"	"	"
-	-	V 1	"	"

TABLEAU 1 (suite)

- #1 Poids spécifique : 0,91 par cm³, indice de fusion : 9 g par
10 minutes (température 230° C, charge
2,16 kg)
- #2 Poids spécifique : 0,955 g par cm³, indice de fusion : 0,05 g
par 10 minutes (température 190°C, charge
2,16 kg)
- #3 Talc (granulométrie moyenne : 2,8 microns)
- #4 Ether décabromodiphénylique (dimension particulaire moyenne
2,8 microns, teneur en brome 83,48 %)
- #5 Poids spécifique : 0,964 g par cm³, indice de fusion : 0,4 g
par 10 minutes (température 190°C, charge
2,16 kg)
- #6 Poids spécifique : 0,919 g par cm³; indice de fusion : 1,0 g
par 10 minutes (température 190°C, charge
2,16 kg)
- #7 Dodécachlorododécahydrodiméthanobenzo-cyclooctène (dimension
particulaire moyenne 3,0 microns, teneur en
chlore : 65 %).

TABLEAU 2

N°	Constituant			Type	Charge minérale	
	Quantité de poly- propylène (par- ties en poids)	Quantité de poly- éthylène (par- ties en poids)			Granulométrie moyenne (microns)	Quantité (parties en poids)
Exemple 11	60	10		Kaolinite	3,0	30
" 12	"	"		Sénicite	2,6	"
" 13	"	"		Silice	1,8	"
" 14	"	"		Terre de diatomées	4,1	"
Ex. Comp. 11	"	"		Carbonate calcium lourd	3,0	"
" 12	"	"		Sulfite de calcium	7,0	"
" 13	"	"		Alumine calcinée	5,3	"
" 14 ^{#4}	"	"		Hydroxyde d'aluminium	5,0	"
" 15 ^{#4}	"	"		Hydroxyde de magnésium	7,2	"
" 16	"	"		Hydroxyde de calcium	6,3	"
" 17	"	"		Silicate de calcium	7,9	"
" 18 ^{#4}	"	"		Carbonate de magnésium basique	0,5	"

- *1 Poids spécifique : 0,91 g par cm³, indice de fusion : 9 g par 10 minutes (température 230° C, charge 2,16 kg)
- *2 Poids spécifique : 0,955 g par cm³, indice de fusion : 0,05 g par 10 minutes (température 190°C, charge 2,16 kg)
- *3 Ether décabromodiphénylique (granulométrie moyenne : 2,8 microns; teneur en brome 83,48 %)
- *4 Pas de formation de gouttelettes en fusion et bonne propriété de combustion retardée, mais l'aspect des pièces moulées est moins bon en raison du moussage au moment du moulage.
- *5 Alumine hydratée ayant la structure cristalline de la gibbsite.

Constituant		Pièce B		Inflammation du coton sous-jacent	Aspect des pièces moulées
Agent retardant la combustion (parties en poids)	Trioxycide d'anti- moine (par- ties en poids)	Classification de la qualité de la combustion	Formation de gouttelettes en fusion		
30	10	V 0	non	non	bon
"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"
"	"	V 2	oui	oui	"
"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"
"	"	V 0	non	non	inférieur (for- mation de mousse)
"	"	"	"	"	"
"	"	"	oui	"	inférieur (gros- sier)
"	"	V 2	"	oui	bon
"	"	V 0	non	non	inférieur (formation de mousse)

Revendications

- 1 - Composition caractérisée en ce qu'elle contient essentiellement de 30 à 80 pour cent en poids de polypropylène, de 5 à 25 pour cent en poids de polyéthylène, de 10 à 50 pour cent en poids d'au moins une charge minérale choisie parmi le talc, la kaolinite, la séricite, la silice et la terre de diatomées en poudre et un agent retardant la combustion, la quantité de chaque constituant étant donnée par rapport à la quantité totale de polypropylène, de polyéthylène et de charge minérale.
- 10 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent retardant la combustion est un halogénure organique.
- 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que l'halogénure organique est choisi parmi l'éther décabromodiphénylique, le dodécachlorododécahydrodiméthano-benzo-cyclo-octène, et
15 leurs mélanges.
- 4 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité d'agent retardant la combustion est comprise entre 5 et 35 % du poids du mélange de polypropylène, de polyéthylène et de charge minérale.
- 20 5 - Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyéthylène a un indice de fusion de 0,01 à 2,0 g par 10 minutes (température de 190° C, charge de 2,16 kg).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.